

BIO-NANOFIBRAS DE CARBONO GRAFITIZADAS: APLICACIÓN COMO ÁNODOS EN BATERÍAS DE IÓN-LITIO

*Nuria Cuesta^a, Ana B. García^a, Alberto Ramos^a, Ignacio Cameán^a, Saul Llobet^b,
Isabel Suelves^b*

^aInstituto Nacional del Carbón. CSIC. Francisco Pintado Fe 26. 33011 Oviedo

^bInstituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma Castán 4. 50018 Zaragoza

n.cuesta@incar.csic.es

Palabras clave: Baterías ión-litio, bio-nanofibras de carbono, material grafitico, biogás.

1. Introducción

Las baterías de ión-litio son sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento, bajo coste y gran versatilidad cuyo mercado mundial alcanzó un valor de $11,7 \cdot 10^9$ \$ USA en el año 2012 [1], lo cual es razón más que suficiente para explicar el interés que este tipo de baterías suscita tanto a nivel científico como tecnológico. Las baterías de ión litio comerciales utilizan mayoritariamente grafito sintético como ánodo [2]. En este trabajo se estudia el comportamiento electroquímico como ánodo en baterías de ión-litio de materiales grafiticos preparados mediante tratamiento térmico a alta temperatura de bio-nanofibras de carbono (BNFCs) que han sido previamente obtenidas en el proceso de revalorización de biogás mediante descomposición catalítica (DCB) para producir simultáneamente gases combustibles ricos en hidrógeno [3].

2. Experimental

Las BNFCs se obtienen por DCB ($\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 50:50 y 60:40 v:v, 1 y 2) a 600 y 700 °C con un catalizador de Ni/ Al_2O_3 . A partir de estas BNFCs, se preparan otras mediante adición de sílice (Si/Ni 1, 5 o 7). Las BNFCs se denominan añadiendo 1 o 2 (biogás), 6 o 7 (temperatura) y en su caso, 1, 5 o 7 (Si/Ni) al acrónimo BNFC (ej: BNFC2-7-5). El tratamiento térmico de las BNFCs se lleva a cabo en un horno eléctrico, en Ar, a 2600 y 2800 °C durante 1 h, y los materiales preparados se designan incluyendo el sufijo con la temperatura (ej: BNFC1-6/2600). Los electrodos de trabajo se preparan mezclando 80 mg de material grafitico con 20 mg de fluoruro de polivinilideno, y unas gotas de 1-metil-2-pirrolidona (MP); el *shurry* obtenido se seca 24 h a 60 °C, y ~ 13 mg del polvo seco se depositan sobre una placa de Cu con ayuda de unas gotas de MP y se secan a 120 °C y vacío. Las pilas (modelo Swagelok de dos electrodos), cuyo montaje se hace en el interior de una caja seca, están formadas por el electrodo de trabajo, fibra de vidrio impregnada de electrolito (LiPF_6 1M en EC:DEC 1:1 p:p) y el contra-electrodo (pastilla de litio), y se ciclan en un potencióstato/galvanostato a intensidad de corriente constante (50 ciclos de descarga/carga sucesivos) entre 2,1 y 0,003 V, determinándose los parámetros electroquímicos: capacidades reversible e irreversible, y ciclabilidad.

3. Resultados y discusión

En la **Fig. 1** se ha representado, frente al número de ciclos, la capacidad de descarga de la pila para los materiales grafiticos preparados a partir de las bio-nanofibras BNFC2-6 y BNFC2-7 a intensidad de corriente C/10. La capacidad proporcionada aumenta con la temperatura de tratamiento de las BNFCs, así como con la relación atómica Si/Ni, todo lo cual está directamente relacionado con el grado de orden

estructural de estos materiales gráfiticos, alcanzándose valores máximos de ~ 250 - 230 mAhg^{-1} después de 50 ciclos de descarga/carga cuando se utilizan BNFC2-6-7/2800 y BNFC2-7-7/2800.

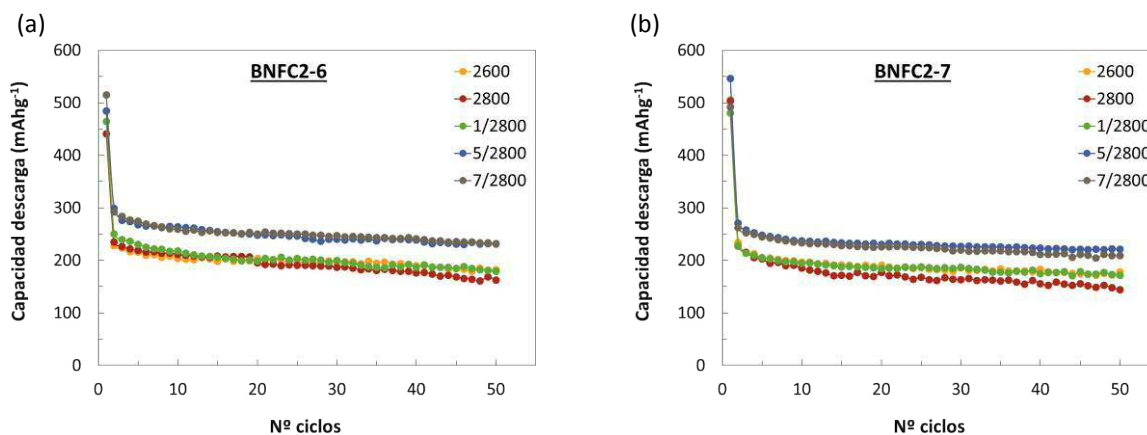


Fig. 1. Capacidad de descarga vs nº ciclos a C/10 de los materiales gráfiticos preparados a partir de: (a) BNFC2-6 y (b) BNFC2-7

En general, todos los materiales preparados presentan muy buena ciclabilidad (retención de la capacidad durante el ciclado). En concreto, se han calculado retenciones de $\sim 80 \%$ a intensidad de corriente C/10 (**Fig.1**). Además, debido a su tamaño nano que favorece la difusión de los iones litio en su estructura, esta excelente ciclabilidad se mantiene a elevadas intensidades de corriente (mayores valores de C), como se observa en la **Fig. 2** en la que aparecen los resultados del ciclado de BNFC2-6-7/2800 junto con los correspondientes al grafito sintético de referencia GS (producido a partir del coque de petróleo y comercializado para baterías de ión-litio) en el rango C/10-2C.

A intensidades de corriente $< C/3$, la ciclabilidad de la pila es comparable con ambos materiales, y si bien BNFC2-6-7/2800 proporciona una capacidad algo menor que el grafito GS a C/10 ($\sim 230 \text{ mAhg}^{-1}$ frente a 280 mAhg^{-1} después de 50 ciclos), su comportamiento electroquímico es, en general, mejor al aumentar la intensidad de corriente eléctrica ($> C/3$). En consecuencia, los materiales gráfiticos preparados a partir de las BNFCs pueden ser especialmente

adecuados para su aplicación como ánodos en baterías de dispositivos que necesiten recargas rápidas, tales como los vehículos eléctricos.

4. Bibliografía

- [1] <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=274194514>
- [2] Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.M. Tarascon. Angew Chem Int Ed Engl 2008;47(16):2930-46.
- [3] de Llobet, S., et al. Int J Hydrogen Energ 2012;37(8):7067-76.